

SESSION 2004

Filière PC (groupe PC)

Épreuve commune aux ENS de Paris et Lyon

Filières MP et PC (groupe I)

Épreuve commune aux ENS de Paris et Lyon

CHIMIE

Durée : 5 heures

L'usage de calculatrices électroniques de poche à alimentation autonome, non imprimantes et sans document d'accompagnement, est autorisé. Cependant, une seule calculatrice à la fois est admise sur la table ou le poste de travail, et aucun échange n'est autorisé entre les candidats.

Avant propos

Cette année encore, le problème de chimie comporte deux parties distinctes pouvant être traitées indépendamment l'une de l'autre. La première fait appel à des notions de chimie générale. Elle porte sur les propriétés du graphite et d'autres variétés du carbone comme le diamant ou les nanotubes de carbone. Il est aussi question des composés d'insertion intervenant dans la chimie des électrodes ce qui nous amène tout naturellement à l'électrochimie des piles et des accumulateurs. Dans la seconde partie, il s'agit de chimie organique et plus particulièrement de chimie supramoléculaire. Le principe consiste à construire des entités organiques servant à la reconnaissance moléculaire par association préférentielle et hautement sélective pour des substrats spécifiques. On l'appelle aussi la chimie « hôte-invité ». Il y a donc de la synthèse par étapes successives, de la chiralité et de la complexation (équilibre d'association). Notez que cette deuxième partie contient une annexe portant sur des abréviations, des données de déplacement chimiques en RMN et de bandes d'absorption typiques de fonctions chimiques courantes.

Tournez la page S.V.P.

Première Partie : Graphite et matériaux dérivés

Le graphite est une forme allotropique du carbone qui présente des propriétés remarquables de conduction électrique, résistance à la chaleur, lubrification..... Matériau traditionnel, s'y rattachent néanmoins des composés aux propriétés très spécifiques, d'application récente voir prometteuse. Sa structure, sa stabilité et des propriétés liées à sa structure électronique sont abordées dans la partie A ; y sont également considérées les propriétés du diamant et d'une variété nouvelle de carbone, les nanotubes. La partie B est consacrée à l'étude des composés d'intercalation du graphite. Leur utilisation dans les piles et accumulateurs assure le lien avec la partie C.

Données :

Nombre d'Avogadro : $6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Constante de Planck : $6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$

Vitesse de la lumière : $3 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}$

Constante de Faraday : 96500 C

A. Quelques propriétés du graphite et autres variétés de carbone

A.I. Structures cristallines

A.I.1. Représenter les structures cristallines du graphite et du diamant.

A.I.2. Dans le cas du diamant, donner la coordinence et le nombre d'atomes par maille.

A.I.3. Pour les deux solides, indiquer la nature des liaisons chimiques assurant la cohésion du cristal.

A.II. Transformation du graphite en diamant

A.II.1. Influence de la température :

A.II.1.a. Déterminer l'enthalpie libre standard de la réaction en fonction de la température. On donne les grandeurs thermodynamiques standard suivantes, à 1500K : l'enthalpie de réaction ($\Delta_r H^\circ = 1,735 \text{ kJ.mol}^{-1}$), l'entropie de réaction ($\Delta_r S^\circ = -4,2 \text{ J.mol}^{-1}$) et la différence entre les capacités calorifiques qu'on supposera indépendante de la température ($c_p^\circ(\text{diamant}) - c_p^\circ(\text{graphite}) = \Delta_r c_p^\circ = 0,9 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$).

A.II.1.b. Commenter l'influence de la température sur la réaction.

A.II.2. Influence de la pression :

A.II.2.a. Etablir l'expression du potentiel chimique d'un corps pur en phase condensée en fonction de la pression. On supposera que le volume molaire est indépendant de la pression et de la température.

A.II.2.b. En déduire l'expression de l'enthalpie libre standard de la réaction en fonction de la pression à 1500K. On donne le volume molaire du graphite ($5,33 \text{ cm}^3.\text{mol}^{-1}$) et du diamant ($3,42 \text{ cm}^3.\text{mol}^{-1}$).

A.II.2.c. Commenter l'influence de la pression sur la réaction.

A.II.3. Du diamant monocristallin de dimension centimétrique est obtenu par synthèse catalytique à 1500 K et $6 \cdot 10^9 \text{ Pa}$. Commenter ces conditions.

A.III. Structures électroniques

A.III.1. Dans le cadre du modèle des bandes, comment représente-t-on le diagramme énergétique des niveaux électroniques dans un solide? On prendra les exemples d'un solide conducteur, isolant et semi-conducteur intrinsèque.

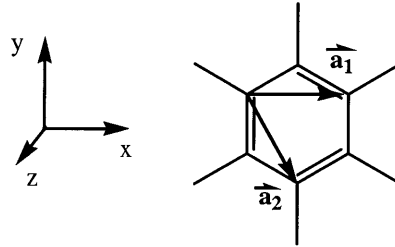
On donne pour information la valeur de la résistivité de certains solides caractéristiques :

	Al	Cu	Zn	Graphite	Ge	Si	Diamant
Résistivité ($\Omega.m$)	$7,55 \cdot 10^{-12}$	$2,8 \cdot 10^{-11}$	$3,87 \cdot 10^{-10}$	$10^{-8} - 10^{-5}$	0,5	$2 \cdot 10^3$	10^{12}

A.III.2. Le diamant est-il conducteur, isolant ou semi-conducteur ?

Tracer un diagramme de bandes d'énergie en accord avec la réponse. On précisera la nature des orbitales atomiques de valence mises en jeu ainsi que le nombre de niveaux énergétiques contenu par chaque bande (pour un cristal de N atomes).

A.III.3. Le graphène est un système bidimensionnel infini constitué d'un pavage d'atomes de carbone assemblés en hexagones adjacents. La structure électronique peut en être décrite à l'aide d'orbitales cristallines (orbitales moléculaires s'étendant sur tout le réseau) et des énergies qui leur sont associées. Les orbitales cristallines seront exprimées comme des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques.

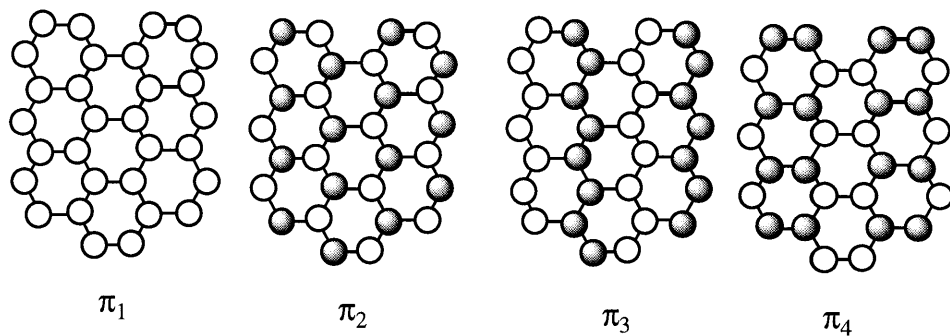


A.III.3.a. La maille élémentaire est définie par les vecteurs $\vec{a}_1$ et $\vec{a}_2$. Si on appelle M le nombre de mailles élémentaires le long des deux directions, établir la relation entre M et le nombre d'atomes de carbone considérés. M est un nombre très grand qu'on supposera pair.

A.III.3.b. Comme pour le benzène on distingue des orbitales de type σ et π . Que signifie cette notation ? Parmi les orbitales atomiques du carbone, lesquelles font partie du système σ ou du système π ? Pourquoi les orbitales π sont-elles particulièrement importantes dans l'étude des polyènes conjugués ?

On considèrera uniquement le système π dans ce qui suit.

A.III.3.c. La figure ci-dessous représente un certain nombre d'orbitales cristallines π (les disques blancs ou grisés symbolisent la grandeur et le signe des coefficients associés aux orbitales atomiques qui les constituent, sans préjuger de leur nature). Classer ces orbitales cristallines par ordre d'énergie croissante en le justifiant.



A.III.3.d. La périodicité du système introduit la quantification de l'énergie électronique selon un vecteur $\vec{k}$, le vecteur d'onde, défini par :

$$\vec{k} = k_1 \vec{A}_1 + k_2 \vec{A}_2 \quad \text{avec} \quad k_i = j_i / M \quad j_i \text{ entier} \in [-M/2 ; M/2 [.$$

Les vecteurs $\vec{A}_1$ et $\vec{A}_2$ sont tels que

$$\vec{A}_1 \cdot \vec{a}_1 = \vec{A}_2 \cdot \vec{a}_2 = 2\pi \quad ; \quad \vec{A}_1 \cdot \vec{a}_2 = \vec{A}_2 \cdot \vec{a}_1 = 0.$$

L'énergie des niveaux électroniques π du graphène peut être déterminée par la méthode de Hückel. Elle se met sous la forme

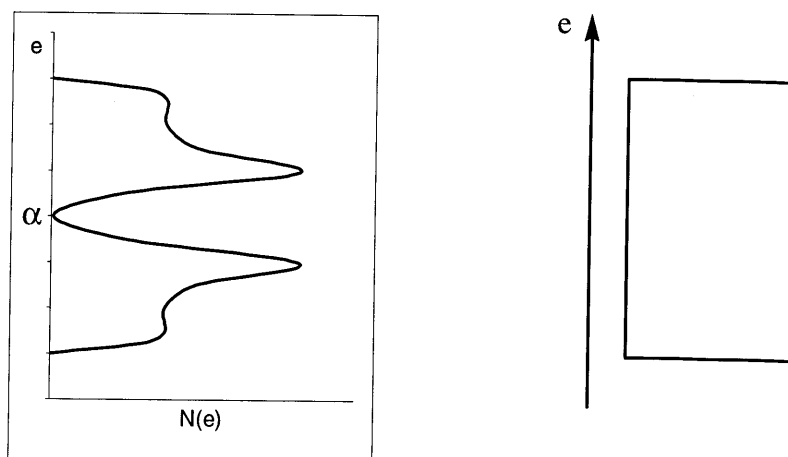
$$e(\vec{k}) = \alpha \pm m(\vec{k}) \beta$$

avec $m(\vec{k}) = [3 + 2 \cos \vec{k} \cdot (\vec{a}_1 - \vec{a}_2) + 2 \cos \vec{k} \cdot \vec{a}_1 + 2 \cos \vec{k} \cdot \vec{a}_2]^{1/2}$

Vérifier que le nombre de niveaux est conforme à la dimension du cristal.

Dans le cadre de la méthode de Hückel, quel est le signe des paramètres α et β ?

- A.III.3.e. Déterminer les valeurs de l'énergie pour les vecteurs $(k_1, k_2) = (0, 0)$; $(-1/2, 0)$; $(-1/3, 1/3)$. Comment peut-on qualifier les deux niveaux associés à ce dernier vecteur ?
- A.III.3.f. La densité d'états $N(e)$, nombre de niveaux d'énergie par unité d'énergie pour une maille, est représentée en fonction de l'énergie e dans la figure suivante. A droite est reporté le schéma habituel de la bande correspondante.



Quelle est la hauteur de la bande, exprimée en fonction de β ? Quelle est l'énergie de Fermi (énergie du niveau occupé le plus haut = niveau de Fermi) ?

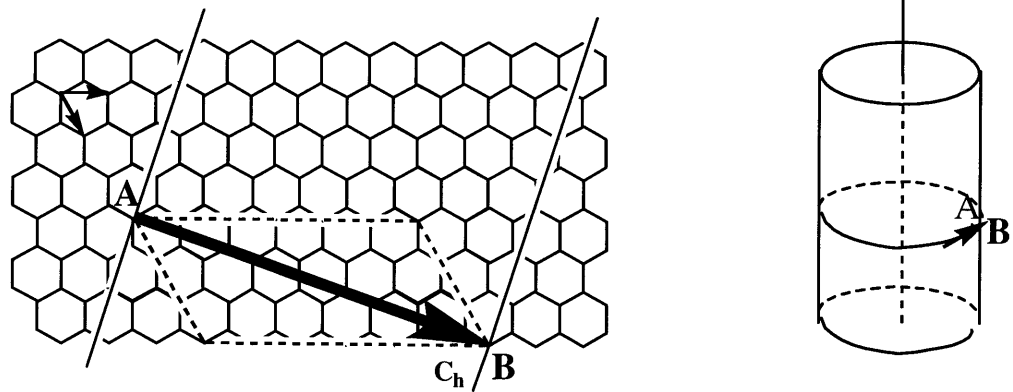
- A.III.3.g. La conduction électrique des solides peut être reliée à la valeur de la densité d'états au niveau de Fermi. En assimilant la structure électronique du graphite à celle du graphène, interpréter l'ordre de grandeur de la résistivité du graphite comparée à celle des métaux et des semi-conducteurs (cf tableau à la question A.III.1.).
- A quel vecteur (k_1, k_2) doit-on le fait que la densité d'état, même faible, ne soit nulle pour aucune valeur de e ?

- A.III.4. Interprétation de la couleur noire du graphite :

On admettra que la structure électronique du graphène décrite à la question A.III.3.d. s'applique aussi au graphite.

- A.III.4.a. Quelle est la gamme des énergies permettant l'excitation d'un électron d'un niveau π occupé à un niveau π vide, sachant que les transitions électroniques se font entre niveaux de même vecteur d'onde ?
- A.III.4.b. Quelle doit être la valeur minimale du paramètre β (en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) pour pouvoir interpréter la couleur du graphite ? On rappelle que le spectre du visible s'étend de 400 à 800 nm.
- A.III.4.c. L'énergie de délocalisation du benzène est évaluée expérimentalement à $150 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. En établir l'expression théorique dans le cadre de la méthode de Hückel et donner une estimation du paramètre β en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.
- On rappelle que les niveaux électroniques π du benzène sont $\alpha + 2\beta$, $\alpha + \beta$, $\alpha + \beta$, $\alpha - \beta$, $\alpha - \beta$ et $\alpha - 2\beta$, et ceux de l'éthylène $\alpha + \beta$ et $\alpha - \beta$.
- Conclure quant à la couleur du graphite (cf. question précédente).

A.III.5. Les nanotubes de carbone représentent la forme de carbone la plus récemment découverte (1991). La structure des plus simples d'entre eux correspond à l'enroulement d'un plan de graphène, caractérisé par un vecteur d'enroulement $\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2$. Le nanotube correspondant est simplement noté (n,m) . Sur la figure suivante les deux droites, perpendiculaires à $\vec{C}_h$ et parallèles à l'axe du tube, indiquent la coupure du plan. Elles se superposent lors de l'enroulement.



- A.III.5.a. Quel est le diamètre d'un nanotube (n,m) ? On notera d la plus petite distance entre deux atomes de carbone. Application numérique : cas de $(8,8)$; $d = 0,142$ nm.
A.III.5.b. Les orbitales cristallines du graphène peuvent s'écrire :

$$\phi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\mu} \exp(i\vec{k} \cdot \vec{a}_{\mu}) \chi(\vec{r} - \vec{a}_{\mu})$$

où $\vec{a}_{\mu}$ désigne le vecteur permettant de passer de la maille 1 à la maille μ :

$$\vec{a}_{\mu} = \mu_1 \vec{a}_1 + \mu_2 \vec{a}_2 \quad \mu_1 \text{ et } \mu_2 \text{ sont des nombres entiers}$$

On admettra que les orbitales des nanotubes ont la même forme, avec néanmoins une condition imposée au vecteur d'onde $\vec{k}$ par la fermeture du tube: la translation de $\vec{C}_h$ correspondant à la transformation $\{\vec{r} \rightarrow \vec{r} + \vec{C}_h; \vec{a}_{\mu} \rightarrow \vec{a}_{\mu} + \vec{C}_h\}$ ne doit pas modifier les orbitales $\phi_{\vec{k}}(\vec{r})$.

Etablir cette condition en introduisant le nombre entier q .

- A.III.5.c. On a montré précédemment que le caractère métallique du graphite est lié à un vecteur d'onde (k_1, k_2) particulier (cf question A.III.3.g.). On admettra que ce résultat est valable aussi pour les nanotubes : ils seront métalliques ou semi-conducteurs selon que ce vecteur d'onde vérifie ou non la condition établie à la question précédente. Etablir la condition sur n et m pour qu'un nanotube (n,m) soit métallique.

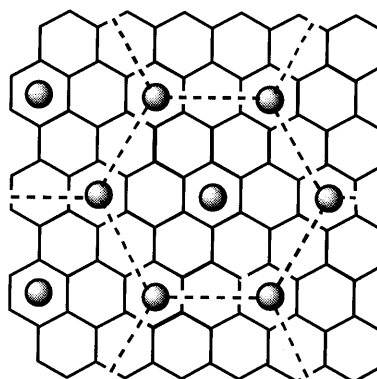
B. Composés d'insertion du graphite

Le graphite a la capacité d'accepter une grande variété d'espèces chimiques entre ses feuillets sans modification essentielle de sa structure.

B.I.Généralités

- B.I.1. Lorsque les espèces insérées peuvent donner des électrons au graphite ou en prendre, la conductivité des composés d'insertion est en général plus grande que celle du graphite. Interpréter cette propriété à l'aide du diagramme de la densité d'états (cf questions A.III.3.f et g).
B.I.2. Dans le composé d'insertion potassium-graphite ayant la teneur maximum en potassium, les plans de graphène sont superposés dans une conformation éclipsee et

les atomes de potassium occupent l'espace entre tous les plans en étant disposés de la façon suivante (vue de dessus):



Dans la formule générale KC_n de ce composé, déterminer la valeur de n .

B.II. Composés lithium-graphite

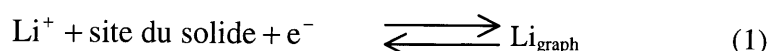
B.II.1. L'insertion du lithium dans le graphite peut se faire par voie électrochimique, de façon analogue à l'électrodéposition d'un métal. Donner une application de cette technique.

B.II.2. L'insertion du lithium se fait à partir d'une solution 1 mol.L^{-1} de LiPF_6 dissous dans un solvant organique approprié dans lequel le sel est dissocié en Li^+ et PF_6^- . Les électrodes sont en graphite et en lithium massique. Au départ, avant le passage du courant, on mesure 200mV pour la différence de potentiel $E = E_{\text{graphite}} - E_{\text{lithium}}$.

B.II.2.a. Ecrire les équations des réactions aux électrodes et de la réaction globale de la pile. Quelle est l'enthalpie libre de la réaction globale au départ ?

B.II.2.b. Utiliser ce résultat pour comparer qualitativement entre elles l'énergie d'interaction d'un atome de lithium avec le lithium métallique d'une part et avec le graphite d'autre part.

B.II.3. Dans l'hypothèse d'un composé d'insertion de composition variable, on cherche à établir la relation entre le potentiel de l'électrode à l'équilibre et sa teneur en lithium. L'équilibre d'oxydoréduction du couple Li^+ en solution / Li inséré dans le graphite s'écrit :



Les constantes de vitesse K , dans la modélisation la plus simple, ne dépendent que de la température et du potentiel de l'électrode E (mesuré par rapport à l'électrode de lithium massique):

- pour l'oxydation $K_O = k_O \exp(\alpha f E)$

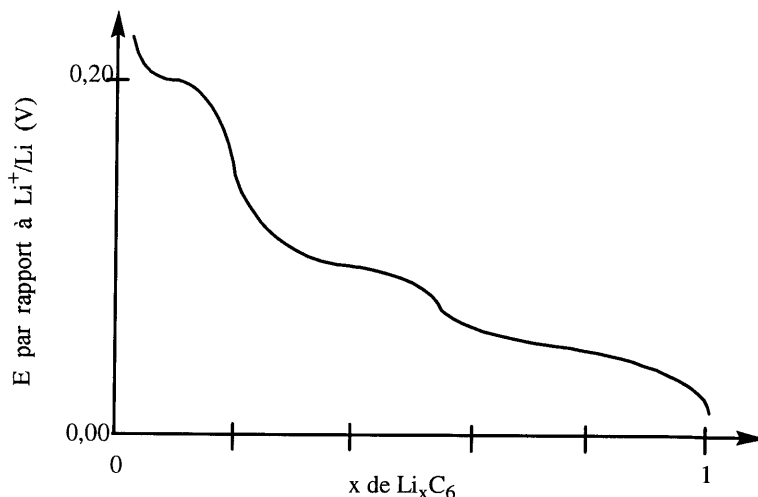
- pour la réduction $K_R = k_R \exp(-(1-\alpha) f E)$

avec $f = F/RT$ et α un paramètre positif inférieur à 1.

Les concentrations seront notées entre crochets. La concentration du lithium absorbé pourra être mise sous la forme $[\text{Li}_{\text{graph}}] = \Gamma \theta$, où Γ représente le nombre total de sites d'adsorption du solide par unité de volume et θ le taux d'occupation de ces sites. La concentration $[\text{Li}^+]$ en solution est maintenue constante et uniforme, même à proximité de l'électrode.

B.II.3.a. Définir la vitesse de la réaction électrochimique (1) par la vitesse de formation de Li_{graph} et l'exprimer à l'aide de la variation du taux d'occupation θ . Quelle relation existe-t-il entre cette vitesse et l'intensité du courant i ?

- B.II.3.b. A l'équilibre, que peut-on dire de θ et de i ? Quelle relation existe-t-il entre les vitesses de la réaction d'oxydation v_O et de la réaction de réduction v_R ? On admettra que la concentration est uniforme dans toute la solution, même à proximité de l'électrode.
- B.II.3.c. Etablir l'expression des vitesses de la réaction d'oxydation v_O et de la réaction de réduction v_R en fonction de E , θ et $[Li^+]$.
- B.II.3.d. En déduire la relation entre E et θ . Tracer l'allure de la courbe $E = f(\theta)$.
- B.II.3.e. La teneur maximale en lithium correspondant à la formule LiC_6 , le composé d'insertion de composition variable est noté Li_xC_6 . Quelle relation existe-t-il entre x et θ ? La courbe expérimentale $E = f(x)$ (voir ci-dessous) met en évidence l'existence de changements structuraux pour certaines compositions. Quelles sont les valeurs de x correspondantes?



C. Piles et accumulateurs

Du fait de ses propriétés conductrices, le carbone, sous différentes formes, est souvent utilisé dans les piles ou accumulateurs comme simple collecteur d'électrons (pile $Li / SOCl_2$) ou électrode abritant une espèce électroactive (accumulateur au lithium).

C.I. Pile $Li / SOCl_2$

C.I.1. Fonctionnement

Dans la pile $Li / SOCl_2$, l'électrolyte est une solution de tétrachloroaluminate de lithium $LiAlCl_4$ dans le chlorure de thionyle $SOCl_2$; les électrodes sont en lithium pour l'une, et en carbone pour l'autre. La réaction chimique globale se produisant lors de la décharge a pour équation



C.I.1.a. Indiquer quels sont les couples rédox qui interviennent; on précisera le degré d'oxydation des espèces mises en jeu. Ecrire les réactions aux électrodes et équilibrer l'équation de la pile.

C.I.1.b. Quel solide conducteur ionique se forme à la surface du lithium? En quoi son rôle est-il essentiel dans le fonctionnement de la pile?

C.I.2. Autour du chlorure de thionyle :

C.I.2.a. Ecrire le schéma de Lewis de $SOCl_2$. Quelle géométrie de la molécule peut-on prévoir?

- C.I.2.b. Le chlorure de thionyle est un liquide très faiblement conducteur, dont la conductivité augmente par addition de chlorure d'aluminium. Quelles sont les espèces conductrices dans le liquide pur ? Expliquer l'effet de l'addition de AlCl_3 .
- C.I.2.c. Le chlorure de thionyle peut être desséchant ou deshydratant. Ecrire l'équation de sa réaction avec l'eau.
- C.I.2.d. Donner un exemple d'utilisation du chlorure de thionyle comme réactif en chimie organique (écrire l'équation-bilan de la réaction).

C.I.3. A propos du lithium :

- C.I.3.a. Expliquer la conductivité du lithium solide à l'aide du modèle des bandes ; on ne considèrera que la bande construite à l'aide des orbitales de valence 2s.
- C.I.3.b. Comparer la variation dans la colonne des alcalins de I , potentiel de première ionisation, et de E° , potentiel standard d'oxydoréduction à 25°C du couple M^+ / M (cf tableau). Quel phénomène peut-on faire intervenir pour interpréter ces observations (on comparera les équations des réactions associées à ces deux grandeurs I et E°) ?

	Li	Na	K	Rb	Cs
I (eV)	5,39	5,14	4,34	4,18	3,89
E° /ENH (V)	-3,03	-2,713	-2,925	-2,93	-2,92

- C.I.3.c. Pourquoi le lithium est-il utilisé dans de nombreuses piles ou accumulateurs ? Quel peut être son inconvénient ?
- C.I.3.d. Donner un exemple d'utilisation de lithium ou d'un composé de lithium comme réactif en chimie organique (écrire l'équation-bilan de la réaction).

C.II. Accumulateurs $\text{Li} / \text{Mn}_2\text{O}_4$

Les accumulateurs au lithium sont essentiellement basés sur les propriétés d'intercalation du graphite (anode) et de sulfures ou oxydes métalliques (cathode). La charge (ou la décharge) correspond au passage du lithium de l'une des électrodes à l'autre (et inversement).

On considère ici le cas de l'oxyde de manganèse Mn_2O_4 dans lequel l'ion manganèse est au centre d'un octaèdre dont les sommets sont occupés par des ions oxygène ; cet ion manganèse a une structure électronique $3d^3$. Les composés d'insertion ont pour formules Li_xC et LiMn_2O_4 .

- C.II.1. Dans LiMn_2O_4 le lithium se trouve sous forme ionique. Quels sont les degrés d'oxydation du manganèse ?
- C.II.2. Ecrire les équations des réactions aux électrodes lors de la décharge. Donner une estimation de la f.e.m. en utilisant les potentiels standard d'oxydoréduction à 25°C suivants, voisins des couples intervenant réellement :
 $-3,03\text{V}$ pour Li^+ / Li et $1,04\text{V}$ pour $\text{Mn}_2\text{O}_4 / \text{Mn}_2\text{O}_3$.
- C.II.3. Le passage $\text{Mn}^{\text{IV}} \longrightarrow \text{Mn}^{\text{III}}$ s'accompagne d'une déformation de l'octaèdre de coordination du manganèse. Elle peut être comprise dans la cadre de la théorie du champ cristallin.
- C.II.3.a. Donner le diagramme énergétique des orbitales d du manganèse dans un environnement octaédrique en indiquant leur nom.
- C.II.3.b. Noter la répartition des électrons d de Mn^{III} sachant que O^{2-} est un ligand à champ faible.
- C.II.3.c. Montrer l'évolution des niveaux d lors de la déformation de l'octaèdre : on considèrera que les quatre liaisons situées dans le plan xy deviennent plus courtes et les deux autres liaisons plus longues. L'éclatement des niveaux se fait en conservant l'énergie moyenne.

- C.II.3.d. Répartir les électrons d de Mn^{III} sur les niveaux modifiés et montrer que la déformation stabilise le système.
- C.II.4. Une variante est d'utiliser à l'anode LiMn_2O_4 , de structure spinelle, capable d'insérer davantage de lithium. Les ions oxygène forment un réseau cubique à faces centrées ; les ions manganèse occupent des lacunes octaédriques et les ions lithium des lacunes tétraédriques.
- C.II.4.a. Vérifier qu'il reste des lacunes vides qui seront utilisées pour l'insertion d'ions lithium supplémentaires et leur déplacement. Indiquer le nombre et la nature de ces lacunes vides.
- C.II.4.b. Pour un composé $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ on peut déterminer la valeur de x par un dosage par l'acide oxalique (couple $\text{CO}_2 / \text{HO}_2\text{C}-\text{CO}_2\text{H}$) qui réduit tous les ions manganèse en Mn^{2+} .
- . Ecrire la demi-équation rédox associée au couple de l'acide oxalique.
 - . Etablir la relation entre x et le nombre de moles d'acide oxalique ajoutées par mole de $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$.

Deuxième partie : Les cryptophanes en chimie supramoléculaire

Les abréviations utilisées dans ce problème et des données de RMN ^1H et IR figurent en annexe en fin de deuxième partie.

C'est par-delà la chimie moléculaire, fondée sur la liaison covalente, que s'étend le domaine de la chimie supramoléculaire. Celui-ci recouvre l'étude des interactions moléculaires non-covalentes de type électrostatiques et de van der Waals, liaisons hydrogène, Les phénomènes mis en jeu dans ces interactions relèvent de la reconnaissance moléculaire, que l'on peut définir comme l'énergie et l'information impliquées dans la fixation et la sélection d'un substrat par un récepteur moléculaire donné pour former ainsi un complexe "hôte-invité". Les systèmes supramoléculaires présentent différentes fonctions physiques ou chimiques telles que la sélection, la détection, le transport et la réactivité qui trouvent des applications dans des domaines aussi variés que l'élaboration de techniques séparatives, la mise au point de capteurs d'espèces chimiques, la vectorisation de médicaments et la catalyse supramoléculaire.

Les cryptophanes, dont la première synthèse a été effectuée au Collège de France par A. Collet en 1981, sont constitués de deux sous-unités cyclotrivératrylènes (Schéma 1). Ce sont des molécules sphériques présentant une cavité lipophile qui leur confère des propriétés complexantes vis-à-vis de substrats neutres ou chargés.

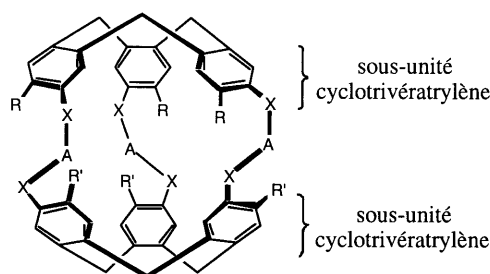


Schéma 1. Schéma général d'un cryptophane (A, X, R et R' représentent différents groupes fonctionnels)

Dans ce problème, nous nous intéressons à la synthèse et aux propriétés des cyclotrivératrylènes dans une première partie et des cryptophanes dans une deuxième partie.

A. Les cyclotrivératrylènes (CTV)

A.I. Schéma général de synthèse

Les CTV sont obtenus d'après le schéma réactionnel suivant (Schéma 2) :

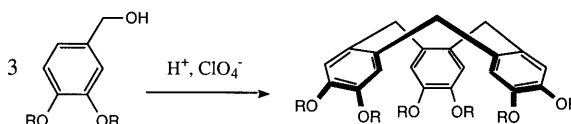


Schéma 2. Schéma général de la synthèse d'un CTV : réaction de trimérisation

A.I.1. Quel est l'intermédiaire réactionnel mis en jeu dans cette réaction ? Discuter sa stabilité.

A.I.2. Quel est le type de réaction mis en jeu ? Détailler son mécanisme réactionnel. Expliquer la régiosélectivité de cette réaction.

A.I.3. Des produits secondaires sont obtenus. En représenter deux.

A.II. Synthèse du cyclotriguaiacylène 1

Le CTV 1 (Schéma 3) n'a pas pu être synthétisé directement par la réaction présentée au Schéma 2. Deux autres voies ont donc été envisagées.

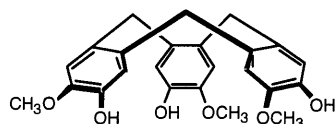


Schéma 3. Cyclotriguaiacylène 1

A.II.1. Première voie (Schéma 4)

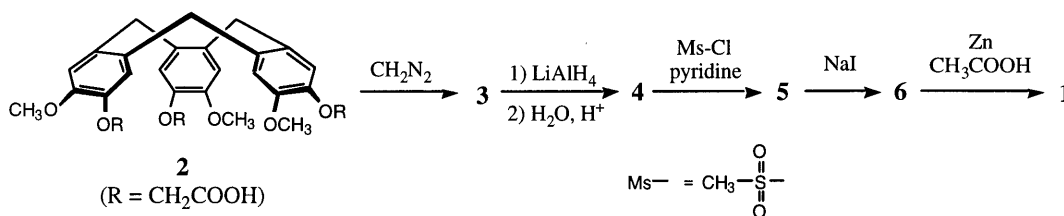


Schéma 4. Première voie de synthèse du cyclotriguaiacylène 1

A.II.1.a. A partir de quel(s) composé(s) peut-on synthétiser le CTV 2 par la réaction présentée au Schéma 2 ?

A.II.1.b. CH_2N_2 est le diazométhane. Ecrire ses formes mésomères.

A.II.1.c. L'utilisation du diazométhane permet la synthèse d'esters méthyliques à partir d'acides carboxyliques possédant des groupes fonctionnels sensibles aux acides et aux bases. Donner la structure de 3.

A.II.1.d. Proposer un mécanisme pour la réaction $2 \rightarrow 3$ sachant que la première étape passe par une déprotonation de l'acide carboxylique par un carbone chargé négativement.

A.II.1.e. Donner la structure de 4. Aurait-on pu utiliser le tétrahydruroborate de sodium à la place de LiAlH_4 ?

A.II.1.f. Donner la structure de 5. Proposer un mécanisme de la réaction $4 \rightarrow 5$ en mettant en évidence le rôle de la pyridine.

A.II.1.g. Le groupement mésylate -O-Ms est un excellent groupe partant. Justifier cette caractéristique.

A.II.1.h. Donner la structure de 6. Quel est le type de réaction mis en jeu dans la transformation $5 \rightarrow 6$?

A.II.1.i. Quel est le type de réaction mis en jeu dans la transformation $6 \rightarrow 1$?

A.II.2. Deuxième voie (Schéma 5)

La première voie de synthèse présentée s'avérant longue, une deuxième voie de synthèse du cyclotriguaiacylène 1 a été mise au point. Le produit de départ est dans ce cas la vanilline 7.

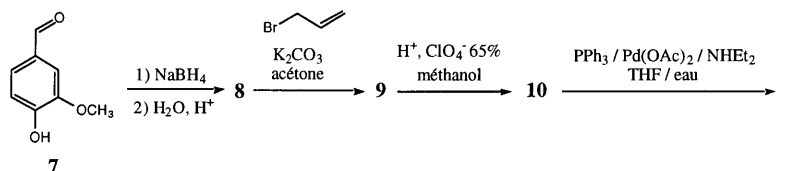


Schéma 5. Deuxième voie de synthèse du cyclotriguaiacylène **1**

A.II.2.a. Donner la structure de **8**. Donner le schéma réactionnel de la réaction **7** → **8**.

A.II.2.b. Le spectre RMN ^1H du produit **8**, appelé alcool vanillique, présente les signaux rassemblés dans le Tableau 1. Interpréter le spectre RMN ^1H de ce produit.

Déplacement chimique δ (ppm)	Multiplicité	Constante de couplage (Hz)	Intégration
1,70	triplet	5,9	1H
3,87	singulet	-	3H
4,62	doublet	5,9	2H
5,72	singulet	-	1H
6,79-6,89	multiplet	-	3H

Tableau 1. Signaux caractéristiques du spectre RMN ^1H de l'alcool vanillique **8**

A.II.2.c. Quelle est la principale différence entre les spectres IR de **7** et **8** ?

A.II.2.d. Quel nom donne-t-on à la substitution nucléophile mise en jeu dans la transformation **8** → **9** ?

A.II.2.e. Quel est le rôle de K_2CO_3 ? Citer deux autres réactifs pouvant jouer le même rôle.

A.II.2.f. Donner la structure de **9**. Justifier la chimiosélectivité de la réaction **8** → **9**.

Données : pK_A : $\text{RCH}_2\text{OH}/\text{RCH}_2\text{O}^-$: 16 ArOH/ArO^- : 8-11 $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$: 10,3

A.II.2.g. Donner la structure de **10**.

A.III. Spectre RMN ^1H du cyclotriguaiacylène **1**

Le spectre RMN ^1H du cyclotriguaiacylène **1** présente les signaux rassemblés dans le Tableau 2. Interpréter le spectre RMN ^1H de ce produit sachant que les protons axiaux (H_{ax}) et équatoriaux (H_{eq}) du cyclotriguaiacylène **1** (Schéma 6) forment un système AB et que les protons axiaux sont plus déblindés que les protons équatoriaux.

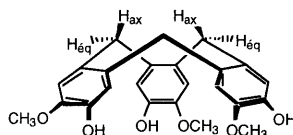


Schéma 6. Cyclotriguaiacylène **1** : mise en évidence de deux des trois couples (H_{ax} , H_{eq})

Déplacement chimique δ (ppm)	Multiplicité	Constante de couplage (Hz)	Intégration
3,47	doublet	13,8	3H
3,83	singulet	-	9H
4,70	doublet	13,8	3H
5,42	singulet	-	3H
6,77-6,87	multiplet	-	6H

Tableau 2. Signaux caractéristiques du spectre RMN ^1H du cyclotriguaiacylène **1**

A.IV. CTV et chiralité

A.IV.1. Le cyclotriguaiacylène **1** possède-t-il un élément de symétrie ? Si oui, lequel ?

A.IV.2. La molécule **1** est-elle chirale ? Citer deux exemples de molécules chirales ne possédant pas d'atome asymétrique.

A.IV.3. Sous la forme de combien de stéréoisomères le cyclotriguaiacylène **1** existe-t-il ? Le(s) représenter. Quelle(s) est (sont) la (les) relation(s) de stéréoisomérisie entre ces différents stéréoisomères ?

A.IV.4. Par léger chauffage d'un des stéréoisomères du cyclotriguaiacylène **1**, on s'aperçoit que son pouvoir rotatoire tend progressivement vers zéro. Comment expliquer ce phénomène, sachant qu'aucune liaison chimique du cyclotriguaiacylène **1** n'est rompue lors du chauffage ?

A.IV.5. La trimérisation de l'alcool **11** énantiomériquement pur donne deux CTV **12a** et **12b** (Schéma 7).

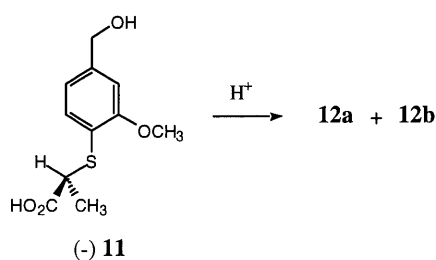


Schéma 7. Obtention des CTV **12a** et **12b**

A.IV.5.a. Donner la configuration de l'atome de carbone asymétrique de **11**.

A.IV.5.b. Que signifie (-) **11** ? Quelle est la relation entre la configuration de l'atome de carbone asymétrique et le symbole (-) ?

A.IV.5.c. Quelle relation de stéréoisomérisie existe-t-il entre **12a** et **12b** ? Comment peut-on séparer ces deux stéréoisomères ? Sont-ils a priori obtenus en quantités identiques ?

B. Les cryptophanes

B.I. Synthèse des cryptophanes par la méthode Template

C'est par cette méthode que furent synthétisés les premiers cryptophanes en 1981. Cette méthode consiste à alkyler le cyclotriguaiacylène **1**, ou plus généralement un CTV possédant trois fonctions phénols, par triple substitution nucléophile en milieu basique par des dérivés d'alcool benzylique iodés qui déterminent la longueur et la nature des chaînes du cryptophane. Le précurseur obtenu constitue le "template" qui va subir la cyclisation intramoléculaire par triple substitution électrophile aromatique en milieu acide formique dilué (10^{-3} - 10^{-4} mol.L $^{-1}$) (Schéma 8).

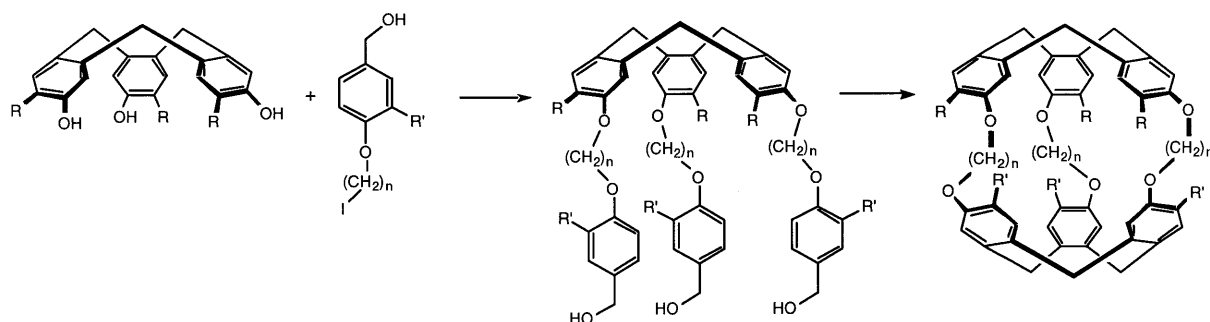


Schéma 8. Synthèse de cryptophanes par la méthode Template

Une première partie du travail consiste donc à synthétiser les dérivés d'alcool benzylique iodés qui sont dans ce problème les composés **13** et **14**.

B.I.1. Synthèse du dérivé d'alcool benzylique iodé **13**

Le composé **13** est obtenu en deux étapes à partir de l'alcool vanillique **8** (Schéma 9).

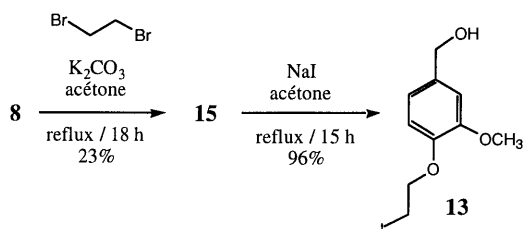


Schéma 9. Synthèse du composé **13**

B.I.1.a. Donner la structure du composé **15**.

B.I.1.b. Le faible rendement de la réaction **8** → **15** peut s'expliquer par la formation de produits secondaires. En représenter deux de différente nature.

B.I.1.c. Lors de la synthèse de **13**, on observe l'apparition progressive d'un précipité dans le milieu réactionnel. Quelle est la nature de ce précipité ?

B.I.2. Synthèse du dérivé d'alcool benzylique iodé **14**

Le composé **14** est obtenu en cinq étapes à partir du 3,4-dihydroxybenzaldéhyde **16** (Schéma 10).

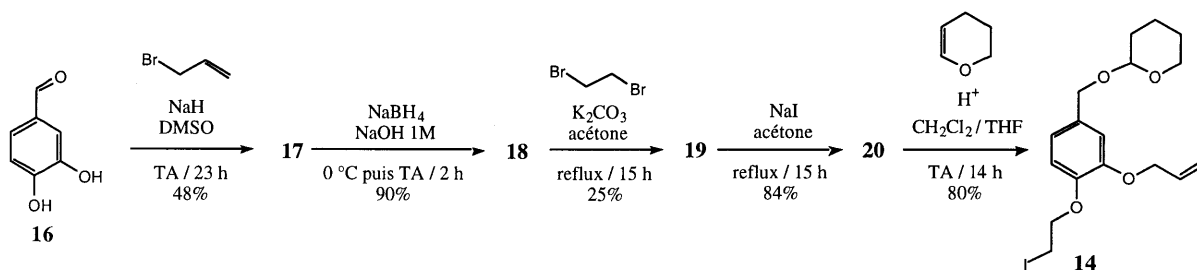


Schéma 10. Synthèse du composé **14**

B.I.2.a. Quel est le composé que l'on obtiendrait si le composé **16** réagissait avec un équivalent d'hydruide de sodium NaH, sachant que NaH a un comportement basique ? Justifier la réponse.

B.I.2.b. Le mode opératoire d'obtention du composé **17** est le suivant. Sous atmosphère inerte, on introduit 0,157 mol de NaH dans du diméthylsulfoxyde (DMSO) anhydre. Ce mélange est placé dans un bain eau-glace. On y ajoute goutte-à-goutte une solution de 0,079 mol de 3,4-dihydroxybenzaldéhyde dans le DMSO. Ce mélange est agité pendant 1 heure. On y ajoute ensuite goutte-à-goutte une solution de 0,086 mol de bromure d'allyle dans le DMSO. Le mélange est agité à température ambiante pendant 23 heures. Après traitement et purification par chromatographie sur colonne de silice, on obtient **17** sous forme d'un solide jaune.

Quel est le composé obtenu avant ajout du bromure d'allyle ? Donner la structure du composé **17** et justifier la régiosélectivité de la formation du produit **17** après ajout du bromure d'allyle.

B.I.2.c. Donner la structure des composés **18**, **19** et **20**.

B.I.2.d. Proposer un mécanisme pour la réaction **20** → **14** (cette réaction a lieu en milieu acide).

B.I.2.e. Représenter les différents stéréoisomères possibles du produit **14**. Quelle est la relation de stéréoisomérisie entre ces différents stéréoisomères ?

B.I.3. Synthèse du cryptophane **21**

Le cryptophane **21** est obtenu de la manière suivante (Schéma 11). Le cyclotriguaiacyclène **1** réagit tout d'abord avec deux équivalents du dérivé iodé **13** en présence de carbonate de césium dans le diméthylformamide (DMF) pour donner le CTV di-substitué **22** avec un rendement de 27% après purification par chromatographie sur colonne de silice. Dans les mêmes conditions, **22** réagit avec un équivalent du dérivé iodé **14**. Ce dernier est un alcool benzylique protégé sous forme d'éther tétrahydropyranyle pour faciliter la purification ultérieure par chromatographie sur colonne de silice du CTV tri-substitué **23**, obtenu avec un rendement de 70%. L'étape finale de trimérisation en milieu acide dilué permet d'accéder au cryptophane **21**.

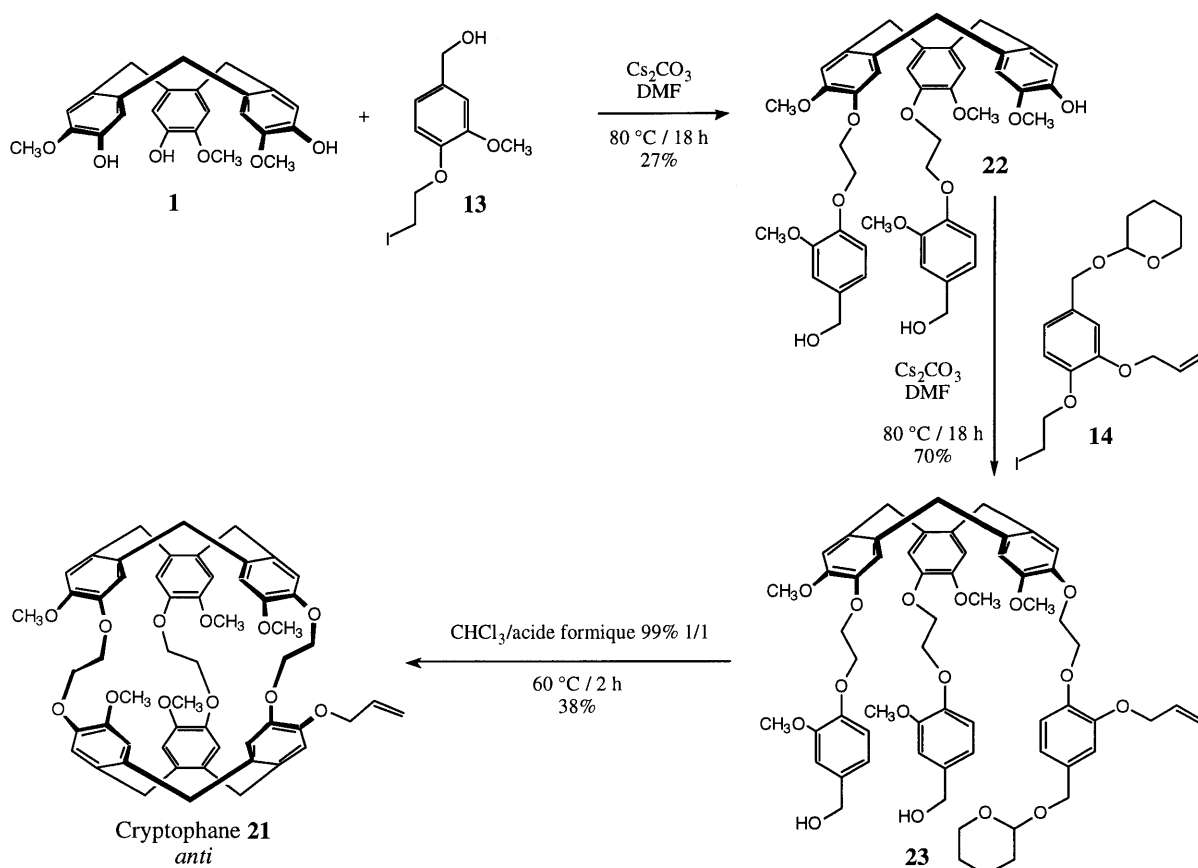


Schéma 11. Synthèse du cryptophane **21** par la méthode Template

B.I.3.a. Lors de la synthèse du composé **22**, les réactifs **1** et **13** sont introduits en proportion 1 pour 2. Malgré cette précaution, le rendement de cette synthèse est faible. Comment expliquer cela ?

B.I.3.b. Quel est l'intérêt de réaliser les synthèses des composés **22** et **23** à partir des dérivés iodés **13** et **14** et non à partir des dérivés bromés correspondants ?

B.I.3.c. Sous la forme de combien de stéréoisomères le composé **23** existe-t-il ? Justifier la réponse en s'aidant des questions A.IV.3. et B.I.2.e.

B.I.3.d. Lors de la synthèse du cryptophane **21**, la concentration initiale du CTV précurseur **23** dans un mélange 1/1 chloroforme/acide formique 99% est de $9.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$. Quel est l'intérêt d'avoir un milieu réactionnel dilué dans ce type de synthèse ? Quelles sont les conditions opératoires que l'on peut mettre en œuvre pour être dans des conditions de dilution ou de haute dilution ?

B.I.3.e. Sur le Schéma 11, seul un des deux énantiomères du cryptophane **21** *anti* est représenté, ce dernier étant en effet obtenu sous forme de mélange racémique. Représenter le deuxième énantiomère du cryptophane **21** *anti*.

B.I.3.f. Expérimentalement, le cryptophane **21** est obtenu uniquement sous la forme du diastéréoisomère *anti*. Dans ce diastéréoisomère, les deux groupements périphériques (OCH_3 , $\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$) ou (OCH_3 , OCH_3) de chaque paire de cycles aromatiques reliés par la chaîne $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}$ sont de part et d'autre de cette chaîne (Schéma 12). Théoriquement, il existe un autre diastéréoisomère du cryptophane **21**, désigné par *syn*, où les groupements périphériques des deux sous-unités CTV se trouvent deux à deux du même côté de chaque chaîne $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}$. Représenter ce diastéréoisomère.

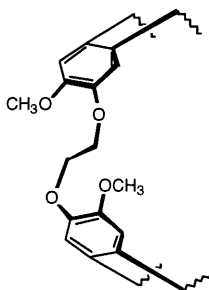


Schéma 12. Fragment du cryptophane **21** *anti*

B.I.3.g. Le cryptophane **21** *syn* existe-t-il lui aussi sous la forme de deux énantiomères ? Si oui, les représenter.

B.I.3.h. Par réaction du cryptophane **21** *anti* en présence de triphénylphosphine, diéthylamine et acétate de palladium en solution dans un mélange tétrahydrofurane/eau, on obtient en une étape avec un rendement de 83% le cryptophanol **24** (Schéma 13). Ce cryptophane est un composé clé, permettant de fonctionnaliser les cryptophanes en vue de développer de nombreuses applications telles que le dédoublement direct des cryptophanes, la conception de matériaux chromatographiques ou encore la réalisation de capteurs et de sondes chimiques ou biologiques. Calculer le rendement total de la synthèse du cryptophanol **24** à partir du cyclotriguaiacylène **1**.

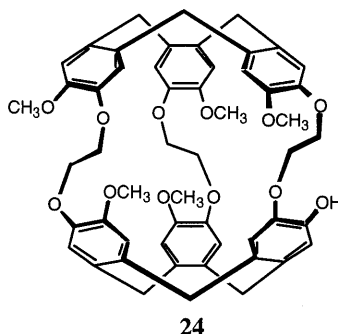


Schéma 13. Cryptophanol **24**

B.II. Synthèse des cryptophanes par la méthode directe

Cette méthode de synthèse ne comporte que deux étapes. La première étape est la formation d'un bis-alcool benzylique par substitution nucléophile entre deux équivalents d'alcool benzylique et un équivalent d'un dérivé dihalogéné. Une série de six substitutions électrophiles aromatiques en milieu acide formique conduit ensuite au cryptophane. Cette voie de synthèse permet par exemple la synthèse du cryptophane-A et du cryptophane-E (Schéma 14).

B.II.1. Représenter le cryptophane-A sous sa forme *syn*.

B.II.2. Les diastéréoisomères *anti* et *syn* du cryptophane-A sont-ils chiraux ? Justifier la réponse.

B.II.3. Représenter, s'ils existent, les énantiomères du cryptophane-A *anti* et du cryptophane-A *syn*.

B.II.4. La méthode directe permet-elle la synthèse du cryptophane **21** ? Justifier la réponse.

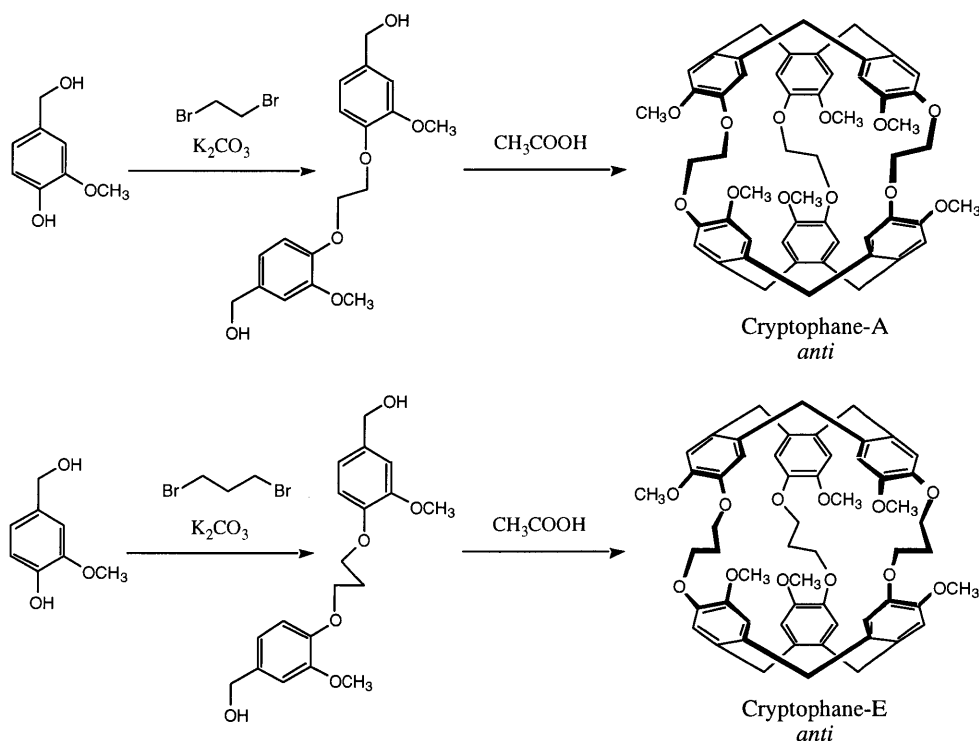


Schéma 14. Synthèse du cryptophane-A et du cryptophane-E par la méthode directe

B.III. Complexation de molécules neutres par les cryptophanes

Dans cette partie, on s'intéresse uniquement aux cryptophanes sous leur forme *anti*.

Les cryptophanes ont une grande capacité à former des complexes avec des substrats tels que des molécules neutres de taille comparable à celle de la cavité interne du cryptophane.

B.III.1. Complexation d'halogénoalcane dans un solvant organique

B.III.1.a. En solution dans le 1,1,2,2-tétrachloroéthane deutéré ($\text{CDCl}_2\text{-CDCl}_2$), il se forme un complexe de stœchiométrie 1/1 entre le cryptophane-E et le chloroforme (CHCl_3), ces trois espèces étant en équilibre. La RMN ^1H donne accès au pourcentage de chloroforme complexé, ce qui permet d'estimer la constante d'association K° qui régit l'équilibre de complexation. A 300 K, 46% du chloroforme est complexé, pour une concentration totale en cryptophane de $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$ et une concentration totale en chloroforme de $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$. Calculer la constante thermodynamique K° de l'équilibre de complexation.

B.III.1.b. Le Tableau 3 regroupe les valeurs des constantes de formation à 300 K de différents complexes dans le 1,1,2,2-tétrachloroéthane deutéré mettant en jeu le cryptophane-A, le cryptophane-E et le cryptophanol **24** d'une part et le chloroforme et le dichlorométhane (CH_2Cl_2) d'autre part. Compléter le tableau en calculant pour chaque équilibre de complexation l'enthalpie libre standard de complexation $\Delta_r G^\circ$ correspondante.

Donnée : Constante des gaz parfaits : $R = 8,31 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

Cryptophane	Substrat	Solvant	K° à 300 K	$\Delta_r G^\circ$ à 300 K (kJ.mol^{-1})
cryptophane-A	CHCl_3	$\text{CDCl}_2\text{-CDCl}_2$	230	
cryptophane-E	CHCl_3	$\text{CDCl}_2\text{-CDCl}_2$	430	
cryptophanol 24	CHCl_3	$\text{CDCl}_2\text{-CDCl}_2$	17	
cryptophane-A	CH_2Cl_2	$\text{CDCl}_2\text{-CDCl}_2$	475	
cryptophane-E	CH_2Cl_2	$\text{CDCl}_2\text{-CDCl}_2$	100	

Tableau 3. Grandeurs thermodynamiques associées à différents équilibres de complexation

B.III.1.c. Qui, du cryptophane-A ou du cryptophane-E, complexe le mieux le chloroforme ? Proposer une explication. Mêmes questions pour le dichlorométhane.

Données : Volume de van der Waals en $\text{\AA}^3$: CH_2Cl_2 : 57,6; CHCl_3 : 72,2

Volume de la cavité en $\text{\AA}^3$: cryptophane-A : 81,5; cryptophane-E : 89,0

B.III.1.d. Qui, du cryptophane-A ou du cryptophanol **24**, complexe le mieux le chloroforme ? Proposer une explication en envisageant la formation de liaisons hydrogène entre la fonction phénol du cryptophanol **24** et des molécules d'eau résiduelles dans le 1,1,2,2-tétrachloroéthane deutéré.

B.III.2. Complexation d'alcanes dans un solvant organique ou aqueux

Le cryptophane-E-(COOH)₆ est l'analogue du cryptophane-E comportant des groupes OCH_2COOH à la place des groupes OCH_3 , ce qui le rend soluble en milieu aqueux basique. Le Tableau 4 regroupe les valeurs des constantes de formation de différents complexes à 300 K dans le 1,1,2,2-tétrachloroéthane deutéré ou l'eau lourde (D_2O) mettant en jeu le cryptophane-E et le cryptophane-E-(COOH)₆ d'une part et l'isobutane et le *n*-butane d'autre part.

Cryptophane	Substrat	Solvant	K° à 300 K
cryptophane-E	isobutane	$\text{CDCl}_2\text{-CDCl}_2$	115
cryptophane-E-(COOH) ₆	isobutane	D_2O	60000
cryptophane-E-(COOH) ₆	<i>n</i> -butane	D_2O	6000

Tableau 4. Constantes de formation associées à différents équilibres de complexation

B.III.2.a. En supposant que la taille de la cavité et la structure du cryptophane-E-(COOH)₆ et du cryptophane-E soient très proches, quel phénomène permet alors d'expliquer la grande différence entre les constantes de formation des complexes mettant en jeu ces cryptophanes et le substrat isobutane ?

B.III.2.b. Pourquoi le *n*-butane est-il moins bien complexé que l'isobutane par le cryptophane-E-(COOH)₆ ?

Annexe de la deuxième partie

1. Abréviations utilisées dans la deuxième partie

TA : température ambiante

RMN : résonance magnétique nucléaire

IR : infrarouge

2. Quelques déplacements chimiques en RMN ^1H

Type de proton	Déplacement chimique (ppm)
R-O-H	0,5-4,5
CH ₃ -O-Ar	3,8
Ar-O-H	4,5-10,0
Ar-CH ₂ -O	4,6
Ar-H	6,0-9,0
	9,8-10,2

R représente un groupement aliphatique et Ar représente un groupement aromatique.

3. Quelques bandes d'absorption en IR

Liaison	Nombre d'onde (cm ⁻¹)
	2960-2850
	3100-3010
O-H alcool	3600-3200
O-H acide carboxylique	3200-2500
C=O aldéhyde	1740-1720*
C=O cétone	1725-1705*
C=O acide carboxylique	1725-1700*

*abaissement de 25 cm⁻¹ si la liaison C=O est conjuguée